

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-140194

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C08J 3/12  
B01J 20/26  
C08J 3/24  
// C08F220/06  
C08L 33/02  
C08L101/14

(21)Application number : 10-156034

(71)Applicant :

NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1998

(72)Inventor :

DAIROKU YORIMICHI  
ISHIZAKI KUNIHICO  
HATSUDA TAKUMI

(30)Priority

Priority number : 09165666 Priority date : 23.06.1997 Priority country : JP

## (54) WATER-ABSORBING RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-absorbing resin composition which can exhibit excellent pressurized absorption rate even under a load as high as 50 g/cm<sup>2</sup>, is very excellent in an absorption rate and a particle size distribution, does not suffer from various problems otherwise caused by a fine water-absorbing powder, can be granulated to form granules having high strengths, can be granulated without deterioration in properties and exhibits a pressurized absorption rate improved more by granulation and to provide a process for producing the same.

SOLUTION: This water-absorbing resin composition is obtained by surface-crosslinking a mixture of primary water-absorbing resin particles with water-absorbing resin granules, wherein the water-absorbing resin granules are desirably those obtained by mixing 100 pts.wt. water-absorbing resin powder with 80-280 pts.wt. water-based liquid. The process for producing the water-absorbing resin composition consists of crosslinking the part near the surface of a mixture of primary water-absorbing resin particles with water-absorbing resin granules by the addition of a crosslinking agent thereto.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140194

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 J 3/12  
B 0 1 J 20/26  
C 0 8 J 3/24  
// C 0 8 F 220/06  
C 0 8 L 33/02

識別記号

F I

C 0 8 J 3/12 Z  
B 0 1 J 20/26 D  
C 0 8 J 3/24 Z  
C 0 8 F 220/06  
C 0 8 L 33/02

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-156034

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月4日

(31) 優先権主張番号 特願平9-165666

(32) 優先日 平 9 (1997) 6月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 大六 頼道

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 石崎 邦彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 初田 卓己

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 50 g/cm<sup>2</sup>という高荷重でも優れた加圧下吸収倍率を示す上、吸収速度や粒度分布にも非常に優れるとともに、吸水性樹脂の微粉末による種々の問題を解決し、高い造粒強度を有する上、造粒による物性低下もなく、むしろ、造粒によって加圧下吸収倍率を改善した、吸水性樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 吸水性樹脂組成物は、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物を表面架橋してなり、好ましくは、前記吸水性樹脂造粒物が、吸水性樹脂粉末 100重量部と水性液 80～280重量部とを混合して得られた造粒物である。吸水性樹脂組成物の製造方法は、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物に架橋剤を添加して表面近傍を架橋することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物を表面架橋してなる吸水性樹脂組成物。

【請求項2】 吸水性樹脂一次粒子の表面架橋物と吸水性樹脂造粒物の表面架橋物との混合物である吸水性樹脂組成物。

【請求項3】 吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物からなる、生理食塩水に対する $50\text{ g/cm}^2$ での加圧下吸収倍率が $25\text{ g/g}$ 以上の吸水性樹脂組成物。

【請求項4】 前記吸水性樹脂造粒物が、吸水性樹脂粉末100重量部と水性液80～280重量部とを混合して得られた造粒物である、請求項1から3までのいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項5】 前記吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との重量比が $95/5\sim 40/60$ の範囲である、請求項1から4までのいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項6】 吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物に架橋剤を添加して表面近傍を架橋することを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 吸水性樹脂一次粒子の表面架橋物と吸水性樹脂造粒物の表面架橋物とを混合することを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 前記吸水性樹脂一次粒子が $105\sim 850\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する請求項6または7に記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、紙オムツ（使い捨てオムツ）や生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料に好適に用いられる吸水性樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。さらに、詳しくは、吸水性樹脂粉末と水性液とを混合して得られる、高い造粒強度および、高い加圧下吸収倍率を示す、吸水性樹脂造粒物を含む吸水性樹脂組成物およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とする吸水性樹脂が幅広く利用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の酸化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

【0003】 上記の吸水性樹脂が備えるべき特性としては、体液等の水性液体に接した際の優れた吸水量や吸水

速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力等が挙げられる。しかしながら、これらの諸特性間の関係は必ずしも正の相関関係を示さず、例えば、吸収倍率の高いものほど通液性、ゲル強度及び吸収速度等の物性は低下してしまう。

【0004】 このような、吸水性樹脂の吸水諸特性をバランス良く改良する方法として吸水性樹脂の表面近傍を架橋する技術が知られており、これまでに様々な方法が開示され、多くの架橋剤や架橋条件が提案されている。例えば、架橋剤として、多価アルコールを用いる方法（特開昭58-180233号公報、特開昭61-16903号公報）、多価グリシジル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法（特開昭59-189103号公報）、グリオキサールを用いる方法（特開昭52-117393号公報）、多価金属を用いる方法（特開昭51-136588号公報、特開昭61-257235号公報、特開昭62-7745号公報）、シランカップリング剤を用いる方法（特開昭61-211305号公報、特開昭61-252212号公報、特開昭61-264006号公報）、アルキレンカーボネートを用いる方法（独国特許第4020780号公報）等が知られている。また、架橋条件としては、架橋反応時に、不活性無機粉末を存在させる方法（特開昭60-163956号公報、特開昭60-255814号公報）、特定の二価アルコールを存在させる方法（特開平1-292004号公報）、水とエーテル化合物とを存在させる方法（特開平2-153903号公報）、一価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、有機酸塩、ラクタム等を存在させる方法（欧州特許第555692号公報）も知られている。

【0005】 一方、一般的に、吸水性樹脂は、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末（微粉末）の含有量が少ない程好ましい。かかる微粉末は、おむつなどの吸収物品中でも目づまりによって通液性が低下する要因となる。また、取り扱い時の粉塵としてのロスに加え、該微粉末に前記した表面架橋を施したとしても、加圧下の吸収倍率等の諸物性が向上し難いという問題を有している。このため、微粉末の少ない吸水性樹脂が切望されている。

【0006】 従来、微粉末の少ない吸水性樹脂の製造方法としては、重合や粉碎の度合いを最適化して粒度を調整する方法、および、発生した微粉末を、篩や気流等により分級、除去する方法（米国特許4973632号）が知られている。しかしながら、上記の方法でも、製造工程中に、10数%～数10%といった多量の微粉末が発生する。また上記の方法で発生した微粉末を廃棄することは、収率を大きく低下させると共に、廃棄コストの面からも不利となる。

【0007】 そこで、吸水性樹脂の製造工程で必然的に発生してしまう微粉末を造粒ないし再生することで上記

の問題を解決しようとする提案が種々なされている。例えば、造粒以外の手段として、欧州特許0463388A号、米国特許4950692号および同4970267号、欧州特許0417761A号、欧州特許0496594Aでは、微粉末に水や含水ゲルを混合することにより上記微粉末をゲル化した後、得られたゲル化物を粉碎後、乾燥させることで大きな粒子に再生する方法が提案されている。また、欧州特許0644224号公報では、不溶性無機微粉末の存在下、吸水性樹脂に水溶性ないし水分散性高分子化合物を含む水溶液を造粒物の含水率が30重量%~70重量%となるように添加することで造粒する方法が提案されている。さらに、米国特許5002986号、欧州特許0318989B号、米国特許5248709号、米国特許4123397号、米国特許4734478号、米国特許5369148号公報では、約150 $\mu$ m~数10 $\mu$ mの微粉末を、単独ないし大きな粒子との混合物として用いると共に、これら粉末に対して数%~20数%程度の水性液などをバインダーとして用いて粉末造粒することにより、上記微粉末の平均粒径を数100 $\mu$ mにまで大きくする方法が提案されている。

【0008】しかしながら、吸水性樹脂の微粉末は、その表面積が大きいので、吸水速度が速く、水性液を均一に添加することが困難である。また、混合助剤としての不溶性無機微粉末などの使用は、一般に、コストの問題のみならず、不溶性無機微粉末による粉塵の発生や、造粒強度や諸物性を低下させるという問題を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らによって、従来の造粒機や造粒方法を使用して、吸水性樹脂粉末の造粒を行っても、吸水性樹脂の搬送工程や最終製品（例えば、おむつなど）への加工工程で造粒粒子が破壊されてしまうためか、最終製品中において期待通りの優れた吸収特性を維持できていないという問題点が見いだされた。

【0010】さらに、該造粒破壊による微粉末の再生によって、吸収速度の低下や、不純物である水可溶分が増加したり、加圧下の吸収倍率が低下するなどの物性低下が見られる場合があることも見いだされた。一方、造粒破壊を避けるため、バインダーである水性液の量を増加させることで造粒強度を向上させた際に、吸水性樹脂本来の物性が低下することも見いだされた。

【0011】例えば、従来、造粒に用いられてきた、流動床（欧州特許0318989号）、高速攪拌型ミキサー（米国特許5140076号）では水性液の添加量が数%からせいぜい30%と少量であり、30%を越えると、連続的で安定的な造粒が極めて困難であった。さらに、従来の造粒方法では、水性液の添加量が30%を越えると水性液と吸水性樹脂粉末の混合が極端に不均一になり、不均一な水性液の添加によって、物性低下や粒子

破壊が起こっていた。すなわち、造粒強度向上のための水性液の添加量に限界があった。

【0012】本発明者らの検討によれば、造粒以外の手段で用いられてきた、剪断混合機（欧州特許0417761号）やナウタ型混合機など、大きな混練力を有する混合機では、水性液の添加は比較的行い易いものの、水性液添加後の混合物は造粒物にはならず、一体化した巨大なゲルの塊が得られるだけであり、しかも、その剪断力のため、吸水性樹脂自体が劣化することが見いだされた。

【0013】従来の吸水性樹脂の表面近傍を架橋した後造粒する方法、および吸水性樹脂の造粒と表面架橋とを同時に行う方法では造粒による表面架橋の破壊が必然的に伴うことも見いだされた。すなわち、従来の造粒方法による吸水性樹脂組成物では、造粒破壊のため、せいぜい20g/cm<sup>2</sup>程度の低い荷重にしか耐えず、50g/cm<sup>2</sup>という高荷重では10数g/gの低い加圧下吸収倍率しか示さないことも見いだされた。

【0014】微粉を分級した吸水性樹脂一次粒子のみでは微粉除去でコスト的に不利であるのみならず、表面積が小さいため吸水速度が遅い。また、造粒粒子のみでは工程が複雑な上、ゲル破壊のなどで劣ることも見いだされた。本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、前記した従来吸水性樹脂の微粉末による種々の問題を解決し、高い造粒強度を有する上、造粒による物性低下もない上、むしろ、造粒によって加圧下吸収倍率を改善した、吸水性樹脂組成物およびその製造方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、吸水性樹脂の微粉末に由来する上記問題を解決すべく、吸水性樹脂の造粒強度向上や、造粒時の物性低下をなくす上、さらに、積極的に微粉末を利用して、従来より物性を向上した吸水性樹脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、吸水性樹脂と水性液とを混合して、吸水性樹脂造粒物を得る方法において、以下の構成を満たすとき、常に、優れた特性を発揮する吸水性樹脂造粒物が得られること、さらに、表面架橋のタイミングにも工夫する必要があることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、第1に、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物を表面架橋してなる吸水性樹脂組成物であり、第2に、吸水性樹脂一次粒子の表面架橋物と吸水性樹脂造粒物の表面架橋物との混合物であり、第3に、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物からなる、生理食塩水に対する50g/cm<sup>2</sup>での加圧下吸収倍率が25g/g以上の吸水性樹脂組成物である。

【0017】上記本発明にかかる吸水性樹脂組成物において、前記吸水性樹脂造粒物が、吸水性樹脂粉末100

重量部と水性液80～280重量部とを混合して得られた造粒物であることが好ましく、前記吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との重量比が95/5～40/60の範囲であることが好ましく、前記吸水性樹脂粉末が平均粒子径10～150 $\mu$ mの微粉末であることが好ましく、前記微粉末が前記吸水性樹脂一次粒子の分級物であることが好ましい。

【0018】本発明にかかる吸水性樹脂組成物の製造方法は、第1に、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との混合物に架橋剤を添加して表面近傍を架橋することとを特徴とし、第2に、吸水性樹脂一次粒子の表面架橋物と吸水性樹脂造粒物の表面架橋物とを混合することとを特徴とする。上記本発明にかかる吸水性樹脂組成物の製造方法において、前記吸水性樹脂一次粒子が105～850 $\mu$ mの範囲の粒子径を有することが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、先ず、本発明に使用される吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物を得るための吸水性樹脂粉末の製造方法について述べる。本発明において、吸水性樹脂一次粒子および吸水性樹脂造粒物の製造に際して、使用される吸水性樹脂粉末は公知の吸水性樹脂が広く使用され、その中でも、カルボキシル基を有するものが好ましく使用され、典型的にはアクリル酸及び／又はその塩を主成分とする親水性単量体を重合、架橋することにより得られ、水中において50倍から3000倍という多量の水を吸収し、ヒドロゲルを形成する従来公知の吸水性樹脂樹脂の粉末である。また、上記吸水性樹脂としては、該吸水性樹脂中の水可溶成分が25重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下のものが用いられる。

【0020】上記アクリル酸塩としては、アクリル酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩等を例示することができる。上記吸水性樹脂は、その構成単位としてアクリル酸10～40モル%、アクリル酸塩60～90モル%（但し、両者の合計量は100モル%とする）の範囲にあるものが好ましい。アクリル酸ないしその重合体の中和は、単量体で行ってもよいし、重合途中あるいは重合後に行ってもよい。

【0021】アクリル酸及び／又はその塩を主成分とする親水性単量体を重合して吸水性樹脂を得るに際しては、必要に応じて、これらアクリル酸又はその塩に併用して、アクリル酸以外の単量体を含有していてもよい。アクリル酸以外の単量体としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体及びその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-

n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、及びこれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら単量体は、単独で用いてもよく、適宜2種以上を混合してもよい。

【0022】本発明において、アクリル酸以外の単量体を用いる場合には、該アクリル酸以外の単量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、30モル%以下、好ましくは10モル%以下で用いることが好ましい。また、本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述のアクリル酸又はその塩を主成分とする親水性単量体を重合するに際し、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、上記親水性単量体を水溶液とすることによる水溶液重合又は逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

【0023】尚、上記親水性単量体を水溶液とする場合の該水溶液の（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、特に限定されるものではないが、10重量%～70重量%の範囲内が好ましく、20～40重量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合または逆相懸濁重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられ溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

【0024】上記の重合を開始させる際には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）二塩酸塩等のラジカル重合開始剤を用いることができる。さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレッドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の（重）、亜硫酸（塩）、L-アスコルビン酸（塩）、第一鉄塩等の還元性金属（塩）、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0025】これら重合開始剤の使用量は、単量体に対して、通常0.001～2モル%、好ましくは0.01～0.5モル%である。これら重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多

くなり、従って、得られる吸水性樹脂中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が2モル%を越える場合には、得られる吸水性樹脂中の水可溶成分が増加するので好ましくない。

【0026】また、重合開始剤を用いる代わりに、反応系に放射線、電子線、紫外線などの活性エネルギー線を照射することにより重合反応を行ってもよい。尚、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものでないが、20～90℃の範囲内が好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、親水性単量体や重合開始剤の種類、反応温度などに応じて適宜決定すればよい。

【0027】本発明に用いられる吸水性樹脂は、架橋剤を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子内に、2個以上の重合性不飽和基や、2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合又は反応させたものが好ましい。これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N、N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチルロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0028】また、これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、得られる吸水性樹脂の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を必須に用いることが好ましく、その使用量としては、前記の単量体成分に対して、0.005～2モル%とするのが好ましく、より好ましくは0.01～1モル%である。上記内部架橋剤の使用量が0.005モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、所望の吸収特性を備えた吸水性樹脂が得られないおそれがある。

【0029】なお、重合に際しては、反応系に、窒素等の不活性気体、炭酸(水素)塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒などの各種発泡剤；澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコー

ル、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子；各種界面活性剤；次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0030】上記重合反応により得られた重合体がゲル状である場合には、該ゲル状重合体は、乾燥され、必要により粉砕することで、本発明に用いられる吸水性樹脂粉末が得られる。次いで、本発明では、該吸水性樹脂粉末を用いて吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物を得る。

【0031】本発明の一方の原料である、本発明の吸水性樹脂一次粒子とは、実質未造粒の吸水性樹脂粉末であり、少々力をかけても壊れない単一粒子などをいい、例えば分級操作や搬送操作によって壊れないものをいう。本発明の吸水性樹脂一次粒子は、本発明の目的が達成できる程度の粒子状であればよく、その大きさは特に限定されない。得られる吸水性樹脂組成物の吸水諸特性を考えると、一次粒子の平均粒子径が150～800 $\mu$ m、更には200～600 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。1000 $\mu$ mよりも大きな粒子を実質的に含まないことがさらに好ましい。一次粒子の平均粒子径が150 $\mu$ m未満である場合には、得られる吸水性樹脂組成物の通液性が悪くなる傾向があり、平均粒子径が800 $\mu$ mを越える場合には、吸収速度が小さくなる傾向がある。また、一次粒子の粒子径が大きすぎる場合には、得られる吸水性樹脂組成物を衛生材料に用いる際に、該衛生材料の使用者に物理的な異物感を与えることがある。吸水性樹脂一次粒子としては、105～850 $\mu$ mの範囲の粒子径のものが好ましく、150～850 $\mu$ mの範囲の粒子径のものがさらに好ましく、150～710 $\mu$ mの範囲の粒子径のものが特に好ましい。

【0032】本発明のもう一方の原料である、本発明に用いる吸水性樹脂造粒物は、本発明の目的が達成できる程度の粒子状であればよく、その大きさは特に限定されない。得られる吸水性樹脂組成物の吸水諸特性を考えると、造粒物の平均粒子径が150～800 $\mu$ m、更には200～600 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。1000 $\mu$ mよりも大きな粒子を実質的に含まないことがさらに好ましい。造粒物の平均粒子径が150 $\mu$ m未満である場合には、得られる吸水性樹脂組成物の通液性が悪くなる傾向があり、平均粒子径が800 $\mu$ mを越える場合は、吸収速度が小さくなる傾向がある。また、造粒物の粒子径が大きすぎる場合には、得られる吸水性樹脂組成物を衛生材料の吸収剤に用いる際に、該衛生材料の使用者に物理的な異物感を与えることがある。

【0033】本発明の造粒物の原料に用いられる吸水性樹脂粉末としては、吸水性樹脂の微粉末(例えば、粒径150 $\mu$ m以下)のみでもよいし、微粉末と大きな粒子(例えば、粒径150 $\mu$ m以上)との混合物(例えば、150 $\mu$ m以下を含む850 $\mu$ m以下の粒子)でもよいし、微粉末を除いた吸水性樹脂(例えば、150 $\mu$ m以



上で850 $\mu$ m以下の粒子)でもよい。さらに、微粉末は製造工程で混合物から分級し除去したものでもよいし、高吸収速度などを目的とする場合、意図的に粉碎ないし重合条件を調整して微粉末のみを得たものを用いてもよい。

【0034】これらの吸水性樹脂粉末の中でも、吸水性樹脂造粒物の原料として、吸水性樹脂の微粉末を用いることが好ましく、該微粉末の平均粒子径は150 $\mu$ m～10 $\mu$ mの範囲内であることが好ましく、実質150 $\mu$ m以下の粒径を有する粒子を、70重量%以上、さらには、90重量%以上含んでいることが好ましい。また、微粉末の形状としては、造粒強度の面から、逆相懸濁重合で得られた球形よりも、水溶液重合で得られた不定形のもの好ましい。また、表面架橋が施される前の微粉末がより好ましい。さらには、吸水性樹脂微粉末が、前記吸水性樹脂一次粒子の分級物であることが好ましい。

【0035】本発明の吸水性樹脂造粒物を得るには、ポリアニオン、ポリエチエチンミンなどのポリアニオン、ノニオンなどの各種高分子や、グリセリンなどの多価アルコールもその造粒バインダーとして用いることができるが、物性や安全の面から、必須に水性液をバインダーとして造粒することが好ましい。本発明で水性液を用いて吸水性樹脂造粒物を得る方法は特に限定されず、その際、転動造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押し出し造粒法、破碎型造粒法、流動層造粒法、噴霧乾燥造粒法等が挙げられる。前記各造粒法のうちでも、攪拌型法が最も便利に用いられる。この方法の実施に用いられる装置としては連続式とバッチ式とがあり、それぞれ縦型と横型とがある。縦型の連続式造粒機には太平洋機工社のスパイラルピンミキサーと粉研パウテックス社のフレンジットミキサーがあり、横型の連続式造粒機にはドライセルケ社のアンニュラーレイヤーミキサーがある。縦型のバッチ式造粒機には三井鉱山社のヘンシェルミキサーとモリッツ社のターボスヘヤーミキサーがあり、横型のバッチ式造粒機にはレーディゲ社のリトルフォードミキサーとゲリック社のマルチフラックスミキサーがある。用いる水性液の量は吸水性樹脂粉末100重量部に対して1重量部以上、さらには2～280重量部程度が用いられる。水性液の量が少ない場合、造粒破壊が起き易く、本発明の目的が達成されない場合がある。

【0036】これら造粒方法の中でも、特に80～280重量部などと多量に水性液を混合し造粒強度や加圧下吸収倍率をより向上させる場合、その良好な混合性から、(a)混合前に水性液を予め加熱してから造粒する方法、および/または、(b)特定の混合機を用いて造粒する方法が好適に用いられる。すなわち、本発明の好適な吸水性樹脂造粒物を得る方法として、(a)吸水性樹脂造粒物が予め加熱された水性液を吸水性樹脂粉末に高速混合して得られた造粒物であること、および/または、(b)吸水性樹脂粉末と水性液との混合が、吸水性

樹脂と水性液とを固定円筒の内部における回転軸の周りに複数の攪拌翼を設けた高速攪拌型の連続押出式混合機による添加混合方法を用いて行われ、かつ、該混合機にて押し出し推力を生じる形状に形成された複数の第一の攪拌翼の配設領域に上記吸水性樹脂を供給し、これら第一の攪拌翼よりも排出側に設けられかつ第一の攪拌翼よりも小さい押し出し推力を生じる形状に形成された第二の攪拌翼の配設領域に上記水性液を供給して吸水性樹脂と水性液とを混合させて得られた造粒物であることが好ましい。

【0037】従来、複数の吸水性樹脂粉末を粒子状に複合化する一つの方法として、前述の造粒が知られており、水か水性液がバインダーとして多用されてきたが、水の混合性の問題から、高速攪拌型ミキサー(前記した米国特許5002986号、米国特許4734478号)、特定の噴霧連続造粒機(米国特許5369148号)、流動床(欧州特許0318989号)などを用いても、吸水性樹脂100重量部に対して水の添加量が不均一や凝集物を含めてもせいぜい30重量部前後であった。水性液が少ない場合、造粒強度が不十分であり、本発明が達成し難い。

【0038】造粒における水の混合性改良のために、不溶性無機粉末や水溶性高分子などの混合助材を用いる方法(欧州特許064424号公報)では、未だ混合が不均一である上、混合助材の使用は、かえって造粒強度や諸物性の低下を引き起こす。吸水性樹脂粉末と水性液とを混合して直接、複数の粒子よりなる粒子状吸水性樹脂造粒物を得る方法ではなく、別法として、吸水性樹脂を含水ゲルとして混練した後、ゲルをさらに粉碎する方法も提案されている。ところが、例えば、上記微粉末と水性液の混合に剪断混合機(欧州特許0417761号)やナウタ型混合機(米国特許4950692号)を用いる場合、その強い剪断力のため、100重量部を超える水の添加混合も可能であるが、一体化してしまい粒子状とはならない上、あまり大きな力で混練すると、その剪断力で吸水性樹脂が劣化するという問題を有している。

【0039】従って、諸物性を劣化させずに吸水性樹脂造粒物の造粒強度を向上させるには、吸水性樹脂に対する水性液の添加量を所定範囲内に設定すると共に、粒子状吸水性樹脂造粒物を直接得ることが重要である。なお、粒子状吸水性樹脂造粒物を直接得るとは、混練などによって一体化したゲルを得た後、次いで、巨大なゲルを粉碎ないし細分化する方法ではなく、複数の粉末を凝集させて特定粒度の粒子状吸水性樹脂を得ることである。

【0040】吸水性樹脂と水性液とを混合し、混練して非晶質ゲルとした後、該ゲルをさらに粉碎する方法も提案されている。しかしながら、吸水性樹脂微粉末と水性液との混合に剪断混合機(欧州特許0417761号)やナウタ型混合機(米国特許4950692号)を用い



る場合、その強い剪断力のため、吸水性樹脂が劣化するという問題を有していた。従って、造粒強度や諸物性を向上させるには、吸水性樹脂粉末と水性液とを混合し、短時間で造粒することによって、吸水性樹脂造粒物を直接得ることが重要である。

【0041】なお、吸水性樹脂造粒物を直接得るとは、混練などによって一体化したゲル塊を得た後、該巨大なゲル塊を粉砕ないし細分化する方法ではなく、複数の吸水性樹脂粉末を凝集させて特定粒度の粒子状吸水性樹脂造粒物を得ることである。加熱した水性液を用いることにより、吸水性樹脂粉末と水性液とを、混練することなく、しかも、物性の低下を引き起こす混合助剤を用いずに、均一に混合することが可能である。しかも、加熱された水性液を用いることにより個々の吸水性樹脂粒子が凝集した適当なサイズの粒子状凝集物、すなわち本発明に好適な吸水性樹脂造粒物が得られる。

【0042】造粒物であることは光学顕微鏡によって個々の粒子が形状を保ったまま複数集まり凝集している事実や、吸液時に複数の不連続粒子として膨潤する事実で確認できる。上記(a)混合前に水性液を予め加熱してから造粒する方法、および/または、上記(b)特定の混合機を用いて造粒する方法を用いることで、従来、造粒に用いられた混合助材や、造粒以外に用いられたゲルの粉砕を行うことなく、初めて、実質、水と微粉末からなる粒子状吸水性樹脂造粒物が得ることができ更に好ましい。

【0043】造粒に用いる水性液としては、例えば、水や、後述の親水性有機溶媒を含有する水溶液、また、少量の架橋剤を含む加熱された水などが挙げられる。この場合、架橋剤としては、後述する種類や使用量の表面架橋剤を用いることができる。水性液に架橋剤を併用することで、水可溶成分の低減や、造粒強度のさらなる向上を図ることができる場合もある。

【0044】以下、(a)混合前に水性液を予め加熱してから造粒する方法について、更に説明する。水性液の加熱は、通常40℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上である。また、上限は水性液の沸点以下であり、沸点は塩類や他の溶媒の添加、圧力(減圧、加圧)などを変化させて種々調整してよいが、温度が100℃を越えても大きな変化ないため、通常、100℃以下で行われる。

【0045】混合前の水性液が予め加熱されていない場合、吸水性樹脂粉末と水性液とを混合して、複数の粉末よりなる吸水性樹脂造粒物を得ることが困難になり、得られる吸水性樹脂造粒物の粒径が制御できないばかりか、水性液の添加量が多い場合、一体化した巨大なゲル状物となり、造粒物として単離し扱うことができない。しかも、混合に巨大な力が必要になったり、ゲル状の塊が混練状態となったりするため、主鎖の切断や絡まりなどによって、吸水性樹脂自身が劣化するとするという問題

がある。(なお、かかる問題は、後述の造粒法(b)によっても別途解決できる。)

それに対して、混合前の水性液を予め加熱するという簡便な方法で、特殊な混合機や、一体化したゲル状物を別途粉砕する粉砕機の必要もなく、吸水性樹脂粉末と水性液とを混合して、複数の吸水性樹脂粉末よりなる吸水性樹脂造粒物が得られる。なお、本発明における吸水性樹脂造粒物とは、複数の吸水性樹脂粉末よりなり、且つ造粒物の粒子径が20mm以下、好ましくは0.3~10mm、さらに好ましくは0.3~5mmのものを言う。なお、本発明において、吸水性樹脂造粒物とは、含水ないし乾燥した造粒物の総称であり、該吸水性樹脂造粒物を乾燥したものを別途、含水率10%以下の吸水性樹脂造粒物乾燥体と呼ぶ場合もある。

【0046】本発明の目的を達成する吸水性樹脂造粒物を得る為には、予め水性液を加熱することに加え、さらに、吸水性樹脂粉末も加熱されていることが好ましい。本発明における吸水性樹脂粉末の加熱も、通常40℃以上、好ましくは50℃以上であり、100℃を越えても大きな変化ないため、通常、100℃以下で行われる。

【0047】本発明において、吸水性樹脂粉末と混合する水性液としては、特に限定されないが、例えば、水や、水溶性塩類あるいは親水性有機溶剤を含んだ水性液などが挙げられる。物性や造粒強度の面から、90重量%以上、好ましくは99重量%以上、より好ましくは99~100重量%の範囲内が水であることが好ましく、水のみからなることが特に好ましい。

【0048】水性液の使用量は、吸水性樹脂粉末100重量部に対し、通常1重量部以上、好ましくは5重量部以上であるが、造粒強度の面から、80~280重量部とすることが好ましい。水性液の使用量が280重量部を越えると、造粒物として扱うことが困難となる上、乾燥コスト等の面で不利である。一方、水性液の使用量が80重量部よりも少ない場合、造粒強度が不十分になり、最終製品において優れた特性を発揮することができなくなる恐れがある。また、混合が不均一になり造粒物が得られないことがある。

【0049】加熱された水性液と吸水性樹脂粉末とは高速混合することが好ましい。高速混合とは、水性液と吸水性樹脂粉末との混合が完了し、吸水性樹脂造粒物が生成する時間が短時間であることである。水性液と吸水性樹脂粉末との接触時点から吸水性樹脂造粒物が生成するまでの時間、即ち混合時間が短時間である。混合時間は好ましくは3分以下、より好ましくは1分以下であり、1秒から60秒が最も好ましい。

【0050】混合時間が長い場合には、水性液と吸水性樹脂粉末との均一な混合が困難となり巨大な凝集物となり、本発明の目的とする吸水性樹脂造粒物を得ることが出来ない。また、混合完了後に、混合を長時間続けると、吸水性樹脂の水可溶分の増加や加圧下吸水倍率の低

下など、吸水性樹脂の劣化を生じる場合がある。上記の高速混合が達成できるのであれば、用いる混合機は、特に限定されないが、容器固定型混合機、なかでも、機械攪拌型混合機が好ましい。この機械攪拌型混合機としては、たとえば、タービュライザー（ホソカワミクロン社製）、レーディゲミキサー（レーディゲ社製）や、モルタルミキサー（西日本試験機社製）、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）、Turbo Sphere Mixer（Moritz社製）、Multi Flux Mixer（Gercke社製）等を挙げることができ、バッチ式混合機および連続式混合機のいずれでもよい。

【0051】次いで、上記（b）特定の混合機を用いて造粒する方法について説明する。（b）の方法に用いる特定の混合機は、特願平7-341200号や特願平8-357299号に例示された連続押出式混合機であり、攪拌翼は、形状の異なる2種類以上のものからなっているので、混合が2種以上の攪拌状態によって行われる。この結果、吸水性樹脂粉末と加熱された水性液との混合がより効率よく行われ、さらに均一混合を確保することができる。

【0052】特願平7-341200号や特願平8-357299号に例示された連続押出式混合機における複数の攪拌翼は、順次、螺旋状に並び配されていることが好ましい。これによって、押し出しの推力が十分に確保できると共に、吸水性樹脂粉末やその複合体を円滑に押し出すことができる。また、上記連続押出式混合機における回転軸の周りには、材料供給側に設けられて押し出し推力を生じる形状に形成された複数の第一の攪拌翼と、これら第一の攪拌翼よりも排出側に設けられかつ第一の攪拌翼よりも小さい押し出し推力を生じる形状に形成された第二の攪拌翼とが順次配されていることが好ましい。すなわち、上記の第一の攪拌翼により、吸水性樹脂粉末と加熱された水性液とに対して、連続押出式混合機の内部へと十分な押し出し推力を与え、次いで、第二の攪拌翼によって、押し出し推力を第一の攪拌翼よりも小さくすることによって、混合攪拌時間を十分に確保し、十分に混合させることができる。したがって、吸水性樹脂粉末と（加熱された）水性液とを十分均一に混合させることができる。また、上記連続押出式混合機は、吸水性樹脂の粉末が第一の攪拌翼の配設領域に供給投入され、水性液、好ましくは加熱された水性液が第二の攪拌翼の配設領域に供給投入されるように形成されていることが好ましい。すなわち、第一の攪拌翼によって吸水性樹脂の連続押出式混合機の内部への送り込みを行い、次いで、第二の攪拌翼の配設領域に水性液を供給投入することによって、第二の攪拌翼にて瞬時に吸水性樹脂粉末と水性液との高速攪拌混合を行う。したがって、吸水性樹脂粉末と水性液とを十分均一に、「ダマ」を形成させることなく混合させることができる。さらに、上記の第

一の攪拌翼は板状に形成されていることが押し出し推力を生じる形状として好ましく、さらに、第二の攪拌翼は円柱状に形成されていることが、押し出し推力を第一の攪拌翼よりも小さくし、混合攪拌を十分に確保する形状として好ましい。なお、上記（b）特定の混合機を用いて造粒する方法において、好ましい造粒物の粒子径や、吸水性樹脂粉末の温度、水性液の種類および使用量、そして、混合時間は、上記の（a）混合前に水性液を予め加熱してから造粒する方法と同様である。具体的には、粒子径は20mm以下、好ましくは0.3～10mm、さらに好ましくは0.3～5mmであり、吸水性樹脂粉末の加熱も通常40℃以上、好ましくは50℃以上であり、100℃以下で行われる。また、水性液は90重量%以上、好ましくは99重量%以上、より好ましくは99～100重量%の範囲内が水であることが好ましく、水のみからなることが特に好ましい。さらに水性液の使用量は、吸水性樹脂粉末100重量部に対し通常1重量部以上、好ましくは5重量部以上、造粒強度の面から、80～280重量部が特に好ましい。混合時間は好ましくは3分以下、より好ましくは1分以下であり、1秒から60秒が最も好ましい。

【0053】以上の様にして得られた本発明の吸水性樹脂造粒物、特に、吸水性樹脂粉末100重量部と水性液80～280重量部とを混合して得られた造粒物、さらには、上記（a）混合前に水性液を予め加熱してから造粒する方法、および／または、上記（b）特定の混合機を用いて造粒する方法で得られた本発明の吸水性樹脂造粒物は、次いで、さらに乾燥して造粒強度を向上させることができる。吸水性樹脂造粒物を乾燥することで、微粉末はより強固に一体化され、一次粒子並みの強度に再生される。

【0054】なお、本発明において、上記造粒に用いられる水性液としては、例えば、水や、後述の親水性有機溶媒などが挙げられる。その中でも、上記水性液、特に上記加熱された水性液として好ましくは、加熱された水単独、ないし少量の架橋剤を含む加熱された水である。この場合、上記架橋剤としては、例えば、後述する種類や使用量の表面架橋剤を用いることができる。この様に、上記水性液に架橋剤を併用することで、水可溶成分の低減や、造粒強度のさらなる向上を図ることができる。

【0055】乾燥方法は特に限定されず、通常の乾燥機又は加熱炉が広く用いられるが、好ましくは、比較的高温で、具体的には110～300℃の範囲、さらには120～200℃の範囲、よりさらには150～180℃の範囲で乾燥すると、吸水性樹脂造粒物が乾燥時に収縮して、その結果、強固な造粒物乾燥体となるので好ましい。乾燥時間としては、物性面から一定時間以上行うことが好ましくは5分～10時間の範囲であり、乾燥後の固形分としては90重量%以上である。なお、乾燥は、

本発明で得られた吸水性樹脂造粒物のみで行ってもよいし、前述の水溶液重合ないし逆相懸濁重合で得られた乾燥前の重合ゲルと一緒に乾燥してもよい。

【0056】こうして得られた吸水性樹脂造粒物乾燥体は、乾燥によって収縮して強固な造粒物となっているが、必要に応じて粉碎して粒度調整すればよい。粉碎後の吸水性樹脂造粒物乾燥体の平均粒径は150～800 $\mu\text{m}$ 、更には200～600 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明では、70重量%以上が150 $\mu\text{m}$ 以下（平均粒径としては、例えば100 $\mu\text{m}$ 以下）の吸水性樹脂粉末を、平均粒径150～600 $\mu\text{m}$ に造粒することが好ましい。

【0057】上記のようにして得られる吸水性樹脂造粒物の粉碎分級物に、後述の表面近傍の架橋を行うことが好ましい。すなわち、吸水性樹脂の微粉末を上記した本発明の造粒方法によって吸水性樹脂造粒物とし、さらに平均粒子径200～800 $\mu\text{m}$ の造粒物乾燥体とすることで、微粉含有量の少ない吸水性樹脂とし、これに表面架橋を行い吸水性樹脂組成物とすることが好ましい。

【0058】以下、本発明の表面架橋についてさらに説明する。本発明において、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との粒子混合物における一次粒子と造粒物との重量比は、2/98～98/2の範囲内であり、好ましくは40/60～95/5の範囲内である。該範囲内の粒子混合物に架橋剤を添加して粒子の表面近傍をさらに架橋することによって、本発明の目的の高い造粒強度および、高い加圧下吸収倍率を示す吸水性樹脂組成物を得ることができる。

【0059】吸水性樹脂造粒物が多く過ぎる場合、造粒粒子の破壊や速すぎる吸水速度のため満足のいく結果を与えないし、少なすぎる場合、組成物の吸水速度が不十分になる。（なお、以下、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との粒子混合物を吸水性樹脂粒子混合物と略して呼ぶ。）

本発明に用いられる表面架橋剤としては、当業界において該用途に用いられている公知の表面架橋剤が好適に用いられる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-アロパングジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールアロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグ

リシジエーテル、ポリエチレンジグリシジエーテル、グリセロールポリグリシジエーテル、ジグリセロールポリグリシジエーテル、ポリグリセロールポリグリシジエーテル、プロピレングリコールジグリシジエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物やそれらの無機塩ないし有機塩（アジチウム塩など）；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン、1,3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物又は塩化物等の多価金属化合物等が挙げられる。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、反応性を考慮して2種類以上を混合して用いてもよい。これらの表面架橋剤の中でも、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物やそれらの塩、アルキレンカーボネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が好適である。

【0060】上記表面架橋において、吸水性樹脂粒子混合物がカルボキシル基を有するときに、特開平6-184320号公報（米国特許第5422405号公報）にて提案されているように、カルボキシル基と反応し得る表面架橋剤が、溶解度パラメータ（SP値）の互いに異なる第一表面架橋剤及び第二表面架橋剤を組み合わせる場合には、加圧下吸収倍率がさらに一層優れた吸水性樹脂組成物を得ることができる。上記の溶解度パラメータとは、化合物の極性を表すファクターとして一般に用いられる値である。本発明において、上記の溶解度パラメータは、ポリマーハンドブック第3版（WILEY INTERSCIENCE社発行）527頁～539頁に記載されている溶媒の溶解度パラメータ $\delta$ （cal/cm<sup>3</sup>）<sup>1/2</sup>の値を適用することとする。また、上記の頁に記載されていない溶媒の溶解度パラメータに関しては、該ポリマーハンドブックの524頁に記載されているSmallの式に、同525頁に記載されているHoyの凝集エネルギー定数を代入して導かれる値を適用することとする。

【0061】上記の第一表面架橋剤は、カルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上の化合物が好ましく、 $13.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上の化合物がより好ましい。上記の第二表面架橋剤は、カルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満の化合物が好ましく、 $9.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 12.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ の範囲内の化合物がより好ましい。

【0062】表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂粒子混合物の固形分100重量部に対して、0.001重量部～10重量部の範囲内が好ましく、0.01重量部～5重量部の範囲内がより好ましい。上記の表面架橋剤を用いることにより、吸水性樹脂粒子混合物の表面近傍の架橋密度を内部よりも高くすることができる。表面架橋剤の使用量が10重量部を越える場合には、不経済となるばかりか、吸水性樹脂組成物における最適な架橋構造を形成する上で、架橋剤の量が過剰となるため、好ましくない。表面架橋剤の使用量が0.001重量部未満の場合には、吸水性樹脂組成物における加圧下吸収倍率等の性能を向上させる上で、その改良効果が得られ難いため、好ましくない。

【0063】本発明において、吸水性樹脂粒子混合物と表面架橋剤とを混合する際には、溶媒として水を用いることが好ましい。水の使用量は、吸水性樹脂粒子混合物の種類や粒径、含水率等にもよるが、吸水性樹脂粒子混合物の固形分100重量部に対して、0を越え、20重量部以下が好ましく、0.5重量部～10重量部の範囲内がより好ましい。

【0064】吸水性樹脂粒子混合物と表面架橋剤とを混合する際には、必要に応じて、親水性有機溶媒（水性液体）を併用してもよい。上記の親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂粒子混合物の種類や粒径、含水率等にもよるが、吸水性樹脂粒子混合物の固形分100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、0.1重量部～10重量部の範囲内がより好ましい。

【0065】上記吸水性樹脂粒子混合物と表面架橋剤とを混合した後、さらに、加熱処理を行い、吸水性樹脂粒子混合物の表面近傍を架橋させる。すなわち、吸水性樹脂粒子混合物の表面近傍で架橋剤を反応させるには、架橋剤の反応性、製造装置の簡易性、生産性を考慮すると加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理の処理温度は、

用いる表面架橋剤にもよるが、 $80^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましい。処理温度が $80^{\circ}\text{C}$ 未満の場合には、加熱処理に時間がかかるので、生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な表面架橋が達成されず、加圧下の吸収特性の低下、表面架橋剤の残存を招き易い。加熱温度は好ましくは $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ である。加熱時間は好ましくは1分～3時間の範囲で決定される。

【0066】上記の加熱処理は、通常の乾燥機又は加熱炉を用いて行うことができる。乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、及び赤外線乾燥機等が挙げられる。本発明では、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物を個別に表面架橋して得られる、それぞれの表面架橋物を、混合しても良い。一次粒子と造粒物をそれぞれ表面架橋する方法は、これまでに述べた表面架橋方法をそのまま適用できる。

【0067】以上のようにして得られた本発明の吸水性樹脂組成物は、吸水性樹脂一次粒子および吸水性樹脂造粒物との粒子混合物からなる、生理食塩水に対する $50\text{g}/\text{cm}^2$ での加圧下吸収倍率が $25\text{g}/\text{g}$ 以上の高い物性を示す新規な吸水性樹脂組成物である。従来の造粒方法で得られた造粒物は、造粒破壊のため、せいぜい $20\text{g}/\text{cm}^2$ 程度の低い荷重にしか耐えなかったが、本発明の吸水性樹脂造粒物は $50\text{g}/\text{cm}^2$ という高荷重でも優れた吸収を示す。さらに、造粒物を含んでいるため、吸収速度にも優れ、しかも微粉末を含有しない。本発明の吸水性樹脂組成物は100秒以下の吸収速度を有し、15%以下、さらには10%以下の水可溶分を有する。さらに、 $850 \sim 1500\mu\text{m}$ の範囲の粒子の割合が95%以上、さらには98%以上である。また、10%以下の造粒破壊率を有する。なお、これら物性の測定法は、後述する本願実施例で規定する。

【0068】上記の吸水性樹脂組成物に消毒剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、種々の機能を付与させることもできる。本発明の吸水性樹脂組成物は、従来公知の各種吸水性樹脂の用途に適用できるが、微粉が少なく粒度分布もシャープな上、加圧下の吸収特性や吸収速度に優れているため、これらの性能を重視される紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸収体を含む衛生材料等の吸収性物品に好適に使用できる。

【0069】本発明の実施の一形態について図1及び図2に基づいて説明すれば、以下の通りである。本発明の造粒法(b)で用いられ、また、吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物との粒子混合物に、架橋剤を添加混合するのに用いることのできる本実施に好適に用いられる高速攪拌型の連続押出式混合機1は、図1に示すように、例えば水平に固定された円筒としてのケーシング2

を有している。

【0070】ケーシング2には、同図において右側に示すように、粉末の吸水性樹脂を投入するための材料供給口3が形成されており、この材料供給口3よりも排出側の位置には造粒に用いられる水性液を投入する液供給口4が設けられている。また、同図において左端側には、排出口5が形成されている。なお、このケーシング2の内面には、特開平4-214734号公報に開示されているように、水に対する接触角が $60^\circ$ で熱変形温度が $70^\circ\text{C}$ 以上の基材が設けられていることが好ましい。

【0071】すなわち、水に対する基材の接触角が約 $60^\circ$ 未満であれば、吸水性樹脂粉末あるいは粒子混合物と水性液あるいは架橋剤との混合が不均一になる場合があり、熱変形温度が約 $70^\circ\text{C}$ 未満であれば、基材は、混合期間中に発生する熱に充分耐えることができず、そのため安定した混合を継続することができない場合があるので注意を要する。

【0072】このようなケーシング2の内面の基材を例示すれば、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂及びシリコン樹脂等の合成樹脂、或いはガラス、グラファイト、ブロンズ及びモリブデンジサルファイド等の無機充填剤、又はポリイミド等の有機充填剤で複合体を作り増強した前記合成樹脂が挙げられる。

【0073】また、上記物質の中でも、ポリエチレンテトラフルオライド、ポリエチレントリフルオライド、ポリエチレントリフルオクロライド、エチレンテトラフルオライド-エチレンコポリマー、エチレントリフルオクロライド-エチレンコポリマー、プロピレンペンタフルオライド-エチレンテトラフルオライドコポリマー、パーフルオロアルキルビニルエーテル-エチレンテトラフルオライドコポリマー及びポリフッ化ビニル等のフッ素樹脂が、特に望ましいものである。

【0074】一方、上記ケーシング2の内部には、駆動モータ8によって回転駆動する回転軸6が設けられており、この回転軸6の周りには複数の攪拌翼7…が設けられている。上記の複数の攪拌翼7…は、それぞれが順次、回転軸6の周りに螺旋状に並び配されていると共に、形状の異なる第一の攪拌翼7a…と第二の攪拌翼7b…とからなっている。

【0075】上記第一の攪拌翼7a…の形状は、例えば長方形等の板状となっており、これによって、押し出し推力を生じるようになっていく。なお、上記第一の攪拌翼7a…の形状は、必ずしも長方形等の板状に限らず、例えば、図2に示す連続押出式混合機10のように、あしひれや蝶等のバドル状の板状とすることが可能であると共に、平板ではなく湾曲面を有する板状であっても良い。さらに、第一の攪拌翼7a…は、図1に示すように、その先端縁が直線的である必要はなく、例えば円弧

状に形成されていても良く、また、例えばノミ状等の刃先を有したものであっても良い。

【0076】一方、第二の攪拌翼7b…の形状は、例えば円柱状となっており、これによって、上記第一の攪拌翼7a…よりも小さい押し出し推力を生じる形状となっている。なお、上記第二の攪拌翼7b…についても、必ずしも円柱状に限らず、例えば円柱状よりも細い棒状又はピン状とすることが可能である。また、先端形状についても、必ずしも平面である必要はなく、半球面等の球面状であっても良い。

【0077】上記板状の第一の攪拌翼7a…は、図1に示すように、ケーシング2内に存在する回転軸6の全長を100%とした場合、回転軸6における上記材料供給口3の端から約35%の長さの部分に設けられている一方、円柱状の第二の攪拌翼7b…は、上記排出口5側の端から約65%の長さの部分に設けられている。これによって、第一の攪拌翼7a…により、吸水性樹脂と水性液とに対して、連続押出式混合機1又は連続押出式混合機10の内部へと十分な押し出し推力を与え、次いで、第二の攪拌翼7b…によって、押し出し推力を第一の攪拌翼7a…よりも小さくすることによって、混合攪拌時間を十分に確保し、十分に混合ないし反応させることができる。

【0078】また、図2に示す連続押出式混合機10のように、第二の攪拌翼7b…のさらに排出側に第一の攪拌翼7a…を設けることが可能である。この連続押出式混合機10では、ケーシング2内に存在する回転軸6の全長を100%とした場合、回転軸6の上記材料供給口3の端から約25%の長さの部分と、排出口5側の端から約25%の長さの部分にはバドル状の第一の攪拌翼7a…が設けられていると共に、上記以外の中央部には、先端が半球の円柱状の第二の攪拌翼7b…が設けられている。

【0079】上記の排出側にバドル状の第一の攪拌翼7a…を設けることによって、押し出し推力が大きくなり、混合反応物の排出が好適に行われる。なお、上記各攪拌翼7…の取り付けピッチは、目的とする均一混合状態に合わせて、設定することが好ましい。ここで、本実施の形態の連続押出式混合機1又は連続押出式混合機10においては、吸水性樹脂粉末あるいは粒子混合物を投入するための材料供給口3は、第一の攪拌翼7a…の配設領域に形成され、水性液あるいは架橋剤を投入するための液供給口4は、第二の攪拌翼7b…の配設領域に形成されている。

【0080】すなわち、吸水性樹脂と水性液との混合に際しては、できるだけ瞬時に両者が全体的に接触する必要がある、これが不十分であると、いわゆる「ダマ」が生じて混合の均一性が損なわれる。その点、第一の攪拌翼7a…によって吸水性樹脂の連続押出式混合機1又は連続押出式混合機10の内部への送り込みを行い、第二



の攪拌翼7b…によって瞬時に吸水性樹脂と水性液との高速攪拌混合を行うので、吸水性樹脂と水性液とを十分に混合反応させることができる。

【0081】上記の構成を有する連続押出式混合機1にて、カルボキシル基を有する吸水性樹脂とこのカルボキシル基と反応し得る架橋剤等を含む水性液とを混合ないし反応する場合には、駆動モータ8により、回転軸6を例えば約500～3000rpmの高速で回転させておく。この状態で、材料供給口3から吸水性樹脂を供給する。これによって、螺旋状に形成された板状の第一の攪拌翼7a…の押し出し推力にて吸水性樹脂が連続押出式混合機1の内部に移送される。

【0082】次いで、液供給口4から水性液を注入することにより、押し出し推力の小さい第二の攪拌翼7b…にて吸水性樹脂と架橋剤等を含む水性液との混合反応が十分に行われ、均一混合され、やがて排出口5から混合反応物が自動的に排出される。次いで、この混合反応物は、例えば、加熱装置より、乾燥ないし表面がさらに架橋されて優れた強度特性を有する吸水性樹脂造粒物あるいは吸水性樹脂組成物となる。

【0083】このように、本実施の形態における連続押出式混合機1及び連続押出式混合機10は、吸水性樹脂と水性液とを混合反応すべく、固定のケーシング2の内部における回転軸6の周りに複数の攪拌翼7…を設けた構造を有しており、これら攪拌翼7…は、形状の異なる2種類以上のものからなっている。すなわち、従来の連続押出式混合機の攪拌翼は、同じ形状のものが複数配設されたものからなっており、攪拌が不均一で混合が十分ではなかった。

【0084】しかし、本実施の形態においては、攪拌翼7…は、形状の異なる2種類以上のものからなっているため、混合が2種以上の攪拌状態によって行われる。この結果、吸水性樹脂と水性液との混合反応が効率よく行われ、「ダマ」を生成することなく、均一混合を確保することができる。このため、最終製品中において、その使用方法を選ばず、常に優れた特性を発揮することのできる吸水性樹脂造粒物および吸水性樹脂組成物を提供することができる。

【0085】また、複数の攪拌翼7…は、順次、螺旋状に並び配されているので、押し出しの推力が十分に確保できると共に、吸水性樹脂等を円滑に押し出すことができる。さらに、本実施の形態における連続押出式混合機1・10における回転軸6の周りには、材料供給側に設けられて押し出し推力を生じる板状等の形状に形成された複数の第一の攪拌翼7a…と、これら第一の攪拌翼7a…よりも排出側に設けられかつ第一の攪拌翼7a…よりも小さい押し出し推力を生じる円柱状等の形状に形成された第二の攪拌翼7b…とが順次配されている。

【0086】したがって、第一の攪拌翼7a…により、吸水性樹脂と水性液とに対して、連続押出式混合機1・

10の内部へと十分な押し出し推力を与え、次いで、第二の攪拌翼7b…によって、押し出し推力を第一の攪拌翼7a…よりも小さくすることによって、混合攪拌時間を十分に確保し、十分に混合ないし反応させることができる。したがって、吸水性樹脂と水性液とを十分に混合ないし反応させることができる。

【0087】また、上記の第一の攪拌翼7a…は板状に形成されているので、押し出し推力を生じる形状として好ましく、さらに、第二の攪拌翼7b…は円柱状に形成されているので、押し出し推力を第一の攪拌翼7a…よりも小さくし、混合攪拌を十分に確保する形状として好ましい。さらに、上記連続押出式混合機1・10におけるケーシング2の内面は、実質的に、水に対する接触角が約60°以上で約70℃以上の熱変形温度を有する基材から形成されている。

【0088】すなわち、水に対する基材の接触角が約60°未満であれば、吸水性樹脂と水性液との混合が不均一になる場合があり、熱変形温度が約70℃未満であれば、基材は、混合期間中に発生する熱に充分耐えることができず、そのため安定した混合を継続することができない場合があるが、本実施の形態ではそれを回避することができる。

【0089】さらに、連続押出式混合機10では、第二の攪拌翼7b…の排出側に、複数の第一の攪拌翼7a…をさらに設けているので、排出時の押し出し推力が十分に確保され、排出が好適に行われる。また、連続押出式混合機1・10は、吸水性樹脂の粉末が第一の攪拌翼7a…の配設領域に供給投入され、水性液が第二の攪拌翼7b…の配設領域に供給投入されるように形成されている。

【0090】したがって、第一の攪拌翼7a…によって吸水性樹脂の連続押出式混合機1・10の内部への送り込みを行い、次いで、第二の攪拌翼7b…の配設領域に水性液を供給投入することによって、第二の攪拌翼7b…にて瞬時に吸水性樹脂と水性液との高速攪拌混合を行う。したがって、吸水性樹脂と水性液とを十分に混合ないし反応させることができる。

【0091】なお、本実施の形態における攪拌翼7…は、2種類の形状の第一の攪拌翼7a…及び第二の攪拌翼7b…となっているが、必ずしもこれに限らず、例えば、さらに異なる種類の形状の攪拌翼7…を設けることが可能であり、これによって、攪拌効率をさらに向上させることができる。

【0092】

【実施例】

(吸水倍率) 吸水性樹脂粉末ないし吸水性樹脂組成物の約0.2gを不織布製の袋(60mm×60mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)中に浸漬した。60分後に袋を引上げ、遠心分離機を用いて250Gにて3分間水切りを行った後、袋の

重量 $W_1$  (g)を測定した。同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、その時の重量 $W_0$  (g)を測定した。

【0093】 $W_1$  および $W_0$  から、次式に従って、吸水倍率 (g/g)を算出した。

$$\text{吸水倍率 (g/g)} = (\text{重量 } W_1 \text{ (g)} - \text{重量 } W_0 \text{ (g)}) / 0.2 \text{ (g)}$$

(水可溶分) 吸水性樹脂粉末ないし吸水性樹脂組成物 0.50 gを1,000 mlの脱イオン水に分散し、16時間攪拌後、ろ紙 (TOYO, No.6) でろ過し、ろ液の固形分を測定し、下記の式に従って水可溶分を求めた。  
水可溶分 (重量%) = 液の重量 (g) × ろ液の固形分 (重量%) / 0.5 (g)

(加圧下吸収倍率) 加圧下の吸収倍率の測定に用いた測定装置について、図3に基づいて説明する。

【0094】図3に示すように、測定装置は、天秤21と、この天秤21上に載置された所定容量の容器22と、外気吸入パイプ23と、導管24と、ガラスフィルタ26と、このガラスフィルタ26上に載置された測定部25とからなっている。上記の容器22は、その頂部に開口部22aを、その側面部に開口部22bをそれぞれ有している。容器22の開口部22aには外気吸入パイプ23が嵌入される一方、開口部22bには導管24が取り付けられている。

【0095】また、容器22には、所定量の生理食塩水32が入っている。外気吸入パイプ23の下端部は、生理食塩水32中に没している。外気吸入パイプ23は、容器22内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルタ26は、直径55 mmに形成されている。そして、容器22及びガラスフィルタ26は、シリコン樹脂からなる導管24によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ26は、容器22に対する位置及び高さが固定されている。

【0096】上記の測定部25は、濾紙27と、支持円筒28と、この支持円筒28の底部に貼着された金網29と、おもり30とを有している。そして、測定部25は、ガラスフィルタ26上に濾紙27、底部に金網29を有する支持円筒28がこの順に載置されると共に、支持円筒28内部、つまり金網29上におもり30が載置されてになっている。金網29は、ステンレスからなり、400メッシュ (目の大きさ38 μm) に形成されている。また、金網29の上面、つまり金網29と吸水性樹脂組成物31との接触面の高さは、外気吸入パイプ23の下端面23aの高さと等しくなるように設定されている。そして、金網29上に、所定量及び所定粒径の吸水性樹脂組成物が均一に散布されるようになっている。おもり30は、金網29上の吸水性樹脂組成物31に対して、50 g/cm<sup>2</sup> の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

【0097】上記構成の測定装置を用いて、加圧下吸収倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。ま

ず、容器22に所定量の生理食塩水32を入れ、外気吸入パイプ23を嵌入する等の所定の準備動作を行う。次に、ガラスフィルタ26上に濾紙27を載置すると共に、この載置動作に並行して、支持円筒28内部、つまり金網29上に、吸水性樹脂組成物0.9 gを均一に散布し、この吸水性樹脂組成物31上におもり30を載置する。

【0098】次いで、濾紙27上に、吸水性樹脂組成物31及びおもり30を載置した上記支持円筒28の金網29を、その中心部がガラスフィルタ26の中心部に一致するように載する。そして、濾紙27上に支持円筒28を載置した時点から、60分にわたって経時的に、該吸水性樹脂組成物31が吸水した生理食塩水32の重量を天秤21の測定値から求める。同様の操作を吸水性樹脂組成物31を用いないで行い、吸水性樹脂組成物31以外の例えば濾紙27等が吸水した生理食塩水32の重量を、天秤21の測定値から求め、ブランク値とした。次いで、ブランク値を差し引く補正を行って、吸水性樹脂組成物31が実際に吸水した生理食塩水32の重量を、吸水性樹脂組成物31の重量 (0.9 g) で除して、50 g/cm<sup>2</sup> での加圧下吸収倍率 (g/g) を算出した。

(吸水速度) 先ず、水に各種試薬を溶解させることにより、600~700 ppmのナトリウムカチオン、65~75 ppmのカルシウムカチオン、55~65 ppmのマグネシウムカチオン、1100 ppm~1200 ppmのカリウムカチオン、240 ppm~280 ppmのリン、450 ppm~500 ppmの硫黄、1100 ppm~1300 ppmの塩素、および1300 ppm~1400 ppmの硫酸根を含有する水溶液を調製し、人工尿とした。

【0099】次いで、JIS標準篩で300~850 μmに分級した吸水性樹脂組成物0.358 gをガラス製試験管 (内径約14.1 mmで高さ約126 mm) に入れ、上記組成の人工尿10.00 gを一気に試験管に注いだ。人工尿10.00 gが吸水性樹脂組成物0.358 gに全て吸収され、28倍膨潤ゲルになるまでの秒数を測定して吸収速度とした。

【0100】(造粒強度) 造粒強度は特願平8-357299号の方法に従い測定した。特願平8-357299号に記載の衝撃力 (B) の与え方について、以下に具体的に説明する。上記吸水性樹脂造粒物に衝撃力 (B) を与える際に用いられる容器としては、高さ約10.8 cm、直径約6.2 cm、内容積225 gの透明なガラス製の容器本体41cに、内蓋および外蓋が設けられた容器が用いられる。このような容器としては、例えば、山村硝子株式会社製の所謂マヨネーズ瓶 (商品名: A-29) が好適に用いられる。また、上記ガラスビーズとしては、約5.9 mm~6.4 mmの玉径に揃えられた玉径約6 mmの精密分留充填用ソーダ石灰ガラス製のガ



ラスビーズが好適である。上記ガラスビーズ10.0gは、該ガラスビーズ31個〜33個に相当する。

【0101】吸水性樹脂組成物に衝撃力(B)を与える際には、上記吸水性樹脂組成物30.0gを上記ガラスビーズ10.0gと共に上記容器の容器本体に入れて内蓋および外蓋を閉める。そして、この容器を、分散機(株式会社東洋精機製作所製、No488試験用分散機)に、該分散機に備えられた上クランプおよび下クランプで挟んで固定し、100V/60Hzで振動速度回転数750c.p.mの振動を30分間与える。これにより、上記分散機に固定された容器は、上記分散機における上クランプおよび下クランプの取付け面に対して左右に各々12.5°(合計25°)傾斜運動すると同時に、前後に各々8mm(合計16mm)振動することにより、容器内部の吸水性樹脂組成物に衝撃力を与える。

【0102】そして、吸水性樹脂組成物の破壊率(以下、造粒破壊率と記す)は衝撃力(B)を30分間与えた後、ガラスビーズと共に振動することで破壊された前記容器内の吸水性樹脂組成物の破壊された重量を測定し、この振動後の吸水性樹脂組成物の破壊された重量を仕込んだ吸水性樹脂組成物の重量で除したパーセント値である。

【0103】つまり、上記造粒破壊率は、衝撃力(B)を与え、破壊され、発生した一定粒度(例えば150μm通過物)の粒子の重量を、JIS標準篩を用いたロータップ分級により測定することによって測定することができる。

(吸水性樹脂粉末の製造例1)75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム塩の水溶液5500g(単体濃度33%)に、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート0.05モル%溶解させ窒素ガスで30分脱気後、内容積10Lでシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋をつけた反応器に該水溶液を供給し、20℃の温度に保ちながら反応系の窒素置換を続けた。次いで、羽を回転させながら過硫酸ナトリウム2.9gとL-アスコルビン酸0.16gをそれぞれ10重量%水溶液として添加したところ1分後に重合が開始し、16分後に反応系は、83℃のピーク温度に達した。その際生成した含水ゲル重合体は約5mmのサイズに細粒化されていた。その後更に攪拌を続け、重合を開始して60分後に含水ゲル重合体を取り出した。

【0104】得られた含水ゲル状重合体の細粒化物を目開き300μm(50メッシュ)の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、更に850μmメッシュで分級し、平均粒子径300μmでかつ150μm未満の粒子径を有する樹脂の割合が15重量%、含水率6重量%の不定形破碎状の吸水性樹脂粉末(A)を得た。

【0105】次いで、この吸水性樹脂粉末(A)を、目

開き150μmの篩を用いて、850〜150μmの吸水性樹脂粉末(A<sub>1</sub>)および、150μm未満の吸水性樹脂粉末(A<sub>2</sub>)に分級した。なお、粉末(A<sub>1</sub>)は本発明でいう一次粒子、粉末(A<sub>2</sub>)は同じく微粉末であり、以下、吸水性樹脂微粉末(A<sub>2</sub>)という。吸水性樹脂粉末(A)は、吸水倍率42g/g、水可溶分10%であった。

【0106】(吸水性樹脂粉末の製造例2)製造例1において、同様の重合容器にて、単体成分としてのアクリル酸ナトリウム(中和率75モル%)の38重量%水溶液5500gに、内部架橋剤としてのトリメチロールプロパントリアクリレート0.04モル%を溶解させて反応液とした。続いて、過硫酸アンモニウム2.9g部及びL-アスコルビン酸0.02gを添加し、製造例1と同様の重合操作を行った。得られた含水ゲル状重合体を製造例1と同様に乾燥した後、粉碎に用いられるロール同士が所定の間隔(ロールギャップ約1.63mm、約0.43mm、約0.15mm)を有するように3段に形成されたローलगラニューレーター型粉碎機を用いて粉碎し、次いで、目開き850μmのJIS標準篩で分級することにより、平均粒径が300μmの不定形破碎状の吸水性樹脂粉末(B)を得た。吸水倍率は33g/gで、水可溶分は10重量%であった。

【0107】さらに、この吸水性樹脂粉末(B)を、目開き150μmのJIS標準篩で分級することにより、粒径850μm〜150μmの吸水性樹脂粉末(B<sub>1</sub>)86.3重量%および粒径150μm未満の吸水性樹脂微粉末(B<sub>2</sub>)13.7重量%を得た。

(造粒例1)・・・予め加熱した水性液による造粒製造例1で得られた、粒径150μm未満の吸水性樹脂微粉末(A<sub>2</sub>)200gを西日本試験機製作所製5Lモルタルミキサー(5L容器は70℃のバスで保温)に入れ、該モルタルミキサーの攪拌羽根を60Hz/100Vで高速回転させながら、90℃に加熱した水300gを一気に投入した。

【0108】吸水性樹脂微粉末(A<sub>2</sub>)と水とは10秒以内に混合され、内容物全体が粒径約3〜10mmのゲル状の吸水性樹脂造粒物となった。モルタルミキサー中で、該吸水性樹脂造粒物はバラバラの状態で、攪拌羽根の混合によって混練される様子はなかった。3分間モルタルミキサー中で高速攪拌した後、得られたバラバラの吸水性樹脂造粒物を取り出し、目開き300μmの金属メッシュに載せ、熱風循環式乾燥機に入れ150℃で2時間乾燥した。次いで、この乾燥物を製造例1と同様の条件のロールミルで粉碎し、850〜150μmに分級する事で吸水倍率42g/g、水可溶分10%の吸水性樹脂造粒物(1)を得た。ロールミル粉碎物のうち850〜150μmの範囲の吸水性樹脂造粒物の割合は83%であった。なお、吸水性樹脂造粒物(1)を数粒取り出し、それぞれに生理食塩水を滴下して吸液挙動を観察

したところ、膨潤するに従って、細かい微粒子に崩壊していった。

【0109】(造粒例2)・・・加熱しない水による造粒

造粒例1において、吸水性樹脂微粉末(A<sub>2</sub>)200gに添加する水をスプレーを用いて徐々に添加した、即ち、300gの水を添加するのに30分要した以外は実施例1と同様の操作を繰り返した。水の添加とともに、吸水性樹脂微粉末(A<sub>2</sub>)は、20～50mmの巨大な塊を形成し、ついには、全体が塊となり、混練された。得られた塊の含水ゲル凝集物を取り出し、カッターで10mm以下のサイズに切断し目開き300μmの金属メッシュに乗せて、熱風循環式乾燥機に入れ150℃で2時間乾燥した。

【0110】次いで、この乾燥物をロールミルで粉碎し、850～150μmに分級する事で吸水倍率42g/g、水可溶分14%の吸水性樹脂造粒物(2)を得た。吸水性樹脂造粒物(2)を数粒取り出し、それぞれに生理食塩水を滴下して吸液挙動を観察したところ、粒子は崩壊することなく、ゆっくりと膨潤していった。

(比較例1)・・・造粒物のみの表面架橋

造粒例1で得られた、吸水性樹脂造粒物(1)100重量部に対し、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05重量部、プロピレングリコール1.0重量部、水3重量部、およびイソプロパノール0.9重量部からなる表面架橋剤水性液を混合し、得られた混合物を195℃で30分間加熱処理することで、吸水倍率33g/gで加圧下吸収倍率27g/gの比較吸水性樹脂組成物(1)を得た。しかし、この膨潤ゲルは指で強く押すと、造粒が破壊され、通液性の悪い微ゲルとなった。

【0111】(比較例2)・・・一次粒子のみの表面架橋

製造例1で得られた、一次粒子である吸水性樹脂粉末(A<sub>1</sub>)100重量部に対して、比較例1と同様の表面架橋を繰り返したところ、吸水倍率33g/gで加圧下吸収倍率27g/gの比較吸水性樹脂組成物(2)を得た。

(比較例3)・・・一次粒子と微粉末との混合物の表面架橋

上記製造例1で得られた、粒径850μm未満の吸水性樹脂粉末(A)に対し、比較例1と同様の操作を繰り返し、吸水倍率33g/g、加圧下吸収倍率20g/gの比較吸水性樹脂組成物(3)を得た。

【0112】(実施例1)・・・粒子混合物の表面架橋  
造粒例1で得られた吸水性樹脂造粒物(1)15重量部、および製造例1で得られた一次粒子である吸水性樹脂粉末(A<sub>1</sub>)85重量部からなる粒子混合物100重量部に対して、比較例1と同様の操作を繰り返すこと吸水性樹脂組成物(1)を得た。

【0113】(造粒例3)・・・特定混合機での造粒

次いで、製造例2で得られた上記の吸水性樹脂微粉末(B<sub>2</sub>)を、図1に示す連続押出式混合機1に2kg/分の割合で投入すると共に、上記連続押出式混合機1に設けられた口径5mmの液供給口4から、イオン交換水を、吸水性樹脂微粉末(B<sub>2</sub>)100重量部に対してイオン交換水130重量部の割合で投入することによって、上記吸水性樹脂微粉末(B<sub>2</sub>)とイオン交換水とを連続的に混合した。この結果、排出口から、粒子状の均一なゲル状の吸水性樹脂造粒物が連続的に排出された。得られた粒子状のゲル状造粒物は、個々の粒子の凝集体であり、その大部分が、粒径約1mm～5mmの均一なゲル状造粒物であった。また、上記ゲル状造粒物の固形分は、43.6重量%であった。尚、ゲル状造粒物の固形分とは、ゲル状造粒物中の吸水性樹脂の量(含有量)を示す。

【0114】次に、このゲル状造粒物を、目開き300μmのJIS標準金網上に、約5cmの厚みになるように広げ、160℃の熱風循環式乾燥機で乾燥させた。この結果、上記ゲル状造粒物は均一かつ固形分90重量%以上に十分に乾燥され、造粒粒子同士を手でも容易に解砕することが可能な粉体状の乾燥造粒物が得られた。該乾燥造粒物中の10mmを越える塊は5%に過ぎなかった。

【0115】次いで、この乾燥造粒物を、前記ロールグラニュレター型粉碎機を用いると共に、ロールギャップを広げて粉碎(最終ロールギャップ約0.27mm)し、目開き850μmのJIS標準篩で分級することにより、吸水性樹脂造粒物(3)を得た。このようにして得られた上記吸水性樹脂造粒物(3)、吸水性樹脂粉末(B)、吸水性樹脂粉末(B<sub>1</sub>)、および吸水性樹脂微粉末(B<sub>2</sub>)の粒度分布を測定し表2に示す。また、上記吸水性樹脂造粒物(3)は、粒径150μm未満の吸水性樹脂微粉末(B<sub>2</sub>)を用いているにも拘らず、300μm～850μmの粒径を有する粒子が約8割を占める造粒物(凝集体)となり、結果的に、衝撃力(B)によって規定される造粒破壊率が2.4重量%という造粒強度の強い造粒物(凝集体)となっていた。

【0116】(造粒例4)・・・特定混合機での予め加熱した水性液による造粒

造粒例3において、造粒に用いるイオン交換水の温度を室温から90℃に変更する以外は造粒例3と同様に行った。その結果、僅かにあった混合機への付着も殆どなくなり、さらに連続造粒性が改善された。

(比較例4)・・・吸水性樹脂造粒物のみの表面架橋  
造粒例3で得られた吸水性樹脂造粒物(3)100重量部に対し、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05重量部、グリセリン0.75重量部、水3重量部、イソプロピルアルコール0.75重量部、および乳酸0.5重量部からなる表面架橋剤を混合し、200℃で40分間加熱することにより、比較吸水性樹脂組成物

(4)を得た。吸水倍率28g/g、加圧下吸収倍率23g/gであった。

【0117】(比較例5)・・・一次粒子のみの表面架橋

製造例2で得られた、一次粒子である吸水性樹脂粉末(B<sub>1</sub>)100重量部に対して、比較例4と同様の表面架橋を繰り返した。吸水倍率28g/g、加圧下吸収倍率25g/gであった。

(比較例6)・・・一次粒子と微粉末との混合物の表面架橋

上記製造例2で得られた、粒径850μm未満の吸水性樹脂粉末(B)に対し、比較例4と同様の表面架橋を繰り返した。吸水倍率28g/g、加圧下吸収倍率22g/gであった。

【0118】(実施例2)・・・粒子混合物の表面架橋  
造粒例3で得られた吸水性樹脂造粒物(3)13.7重量部、および製造例2で得られた一次粒子である吸水性樹脂粉末(B<sub>1</sub>)86.3重量部からなる粒子混合物100重量部に対して、比較例2と同様の表面架橋を繰り返した。

返した。吸水倍率28g/g、加圧下吸収倍率25g/gであった。

【0119】(実施例3)・・・表面架橋物の混合物  
比較例1で得られた比較吸水性樹脂組成物(1)40重量部と、比較例5で得られた比較吸水性樹脂組成物(5)60重量部とを均一に混合し、吸水性樹脂組成物(3)を得た。

以上、実施例および比較例の結果を表1に示す。

【0120】表1に示すように、本発明の吸水樹脂組成物は、50g/cm<sup>2</sup>という高荷重でも従来になく優れた25g/g以上の吸収を示す上、造粒物を含んでいるため、吸収速度や粒度分布にも非常に優れる。また、粒子混合物を用いる本願では、機械的強度の強い一次粒子によって組成物全体が支えられるため、比較例1や比較例4(造粒物のみの場合)に見られる、膨潤ゲルの破壊も実質見られない。

【0121】

【表1】

	吸水倍率 (g/g)	加圧下 吸水倍率 (g/g)	吸水速度 (秒)	ゲル 破壊	造粒 破壊率 (%)
比較例1(造粒物のみ)	33	27	50	あり	2.5
比較例2(粉末(A <sub>1</sub> )のみ)	33	27	140	なし	0
比較例3(粉末(A))	33	24	120	なし	—
実施例1(粒子混合物)	33	27	95	なし	0.3
比較例4(造粒物のみ)	28	23	50	あり	2.1
比較例5(粉末(B <sub>1</sub> )のみ)	28	25	140	なし	0
比較例6(粉末(B)のみ)	28	22	120	なし	—
実施例2(粒子混合物)	29	25	90	なし	0.2
実施例3(表面架橋物混合物)	31	26	95	一部 あり	0.9

【0122】上記で得た粉末(B)、粉末(B<sub>1</sub>)、微粉末(B<sub>2</sub>)および造粒物(3)の粒度分布を表2に示した。

【0123】

【表2】

	粒 度 分 布 (μm)				
	850 ~500	500 ~300	300 ~150	150 ~75	75以下
粉末(B)	7.0	42.3	37.0	9.8	3.9
粉末(B <sub>1</sub> )	8.1	49.1	42.9	0	0
微粉末(B <sub>2</sub> )	0	0	0	71.5	28.5
造粒物(3)	19.7	58.0	15.6	5.2	2.4

## 【0124】

【発明の効果】本発明にかかる吸水性樹脂組成物は、以下の(1)~(6)などの優れた特性を示す。本発明にかかる製造方法は、この吸水性樹脂組成物を容易に製造することができる。

(1) 表面架橋効果の向上と微粉低減；吸水性樹脂の表面近傍を架橋した後造粒する方法、および吸水性樹脂の造粒と表面架橋とを同時に行う方法というような従来の方法で造粒した場合には、造粒時あるいは造粒後の機械的ストレスによって造粒が破壊し、結果として表面架橋が破壊され、物性の低下が生じた。これに対し、本発明では、先ず吸水性樹脂から微粉部分を分離し、これを造粒したものと、微粉部分が除かれた吸水性樹脂の一次粒子との粒子混合物に表面架橋をするため、表面架橋剤が粒子全体に均一にいきわたるためか、物性に優れた吸水性樹脂組成物が得られる。すなわち、造粒物の造粒強度が高く、したがって機械的ストレスによる造粒破壊が起こりにくく、結果として表面架橋が破壊されにくい。また、微粉の再生が少なく、微粉の少ない吸水性樹脂組成物が得られる。

【0125】(2) 組成物の物理的強度の向上；機械的ストレスに対する粒子強度の大きい一次粒子が組成物全体を支えるためか、組成物中の吸水性樹脂造粒物の機械的ストレスによる造粒破壊が起こりにくく、結果として微粉を含んだ一次粒子を表面架橋したものや、造粒物を表面架橋したものに比べ、物理的強度が向上したものが得られる。

【0126】(3) 物性の相乗効果；通常の吸水性樹脂粉末は微粉末を含有しており、表面架橋による物性向上に限界がある。微粉末を除去してしまうことはコスト的に不利であるばかりか、得られたもの（吸水性樹脂一次粒子）の表面積が小さくなり吸収速度が小さくなる。吸水性樹脂造粒物ばかりをつくることは工程が複雑であり、エネルギーコストも高くなる。吸水性樹脂粉末から吸水性樹脂一次粒子と微粉末を造粒した吸水性樹脂造粒物とを得、これを表面架橋することで、高い加圧下吸収倍率とともに、吸収速度の大きい吸水性樹脂組成物を得

ることができる。

【0127】(4) 造粒強度向上；特定の造粒法を用いることで、さらに、造粒強度の向上や加圧下吸収倍率の向上を図ることができる。

(5) 優れた物性；従来の造粒方法で得られた造粒物は、造粒破壊のため、せいぜい20g/cm<sup>2</sup>程度の低い荷重にしか耐えなかったが、本発明の吸水性樹脂組成物は50g/cm<sup>2</sup>という高荷重でも優れた吸収を示すため、本発明の吸水性樹脂組成物は従来になく高い50g/cm<sup>2</sup>での加圧下吸収倍率を示す。さらに、造粒物を含んでいるため、吸収速度にも優れ、しかも微粉末を含有しない。本発明の吸水性樹脂組成物は100秒以下の吸収速度を有し、15%以下、さらには10%以下の水可溶分を有する。さらに、850~150μmの範囲の粒子の割合が、95%以上、さらには98%以上である。また、10%以下の造粒破壊率を有する。

【0128】(6) WO96/13542は、吸水性樹脂粉末を先ず表面架橋したのち、この表面架橋吸水性樹脂粉末を分級して、篩上に粒子径の大きな一次粒子（表面架橋済み）を得るとともに、篩を通過した微粒子（表面架橋済み）を造粒して、この造粒物（表面架橋済み）を前記表面架橋済みの一次粒子と混合する技術を示している。この公知技術では、上に見たように、まず、吸水性樹脂粉末を表面架橋する。この吸水性樹脂粉末は未だ分級をしていないので、粒子径の非常に小さな粒子を含んでいる。すなわち、吸水性樹脂粉末は、粒子径の大きな粒子（一次粒子として得られる粒子）のほかに、粒子径の非常に小さな粒子（微粒子）を含んでいる。そのため、表面架橋剤を含む水性液体を、このような吸水性樹脂粉末に添加すると、微粒子の方が水性液体を沢山吸収し、強く架橋される。すなわち、粒子径の大きな粒子は表面のみが架橋されるが、微粒子は内部まで架橋される。前記造粒物は、この内部まで架橋された微粒子からなり、架橋が進み過ぎて、吸水性能が劣った粒子となっている。これに対し、本発明では、表面架橋を行う前に造粒しておき、粒子径を大きくしておいてから、表面架橋を行うので、造粒物において、架橋が内部まで進行す

ることを避けることが出来る。

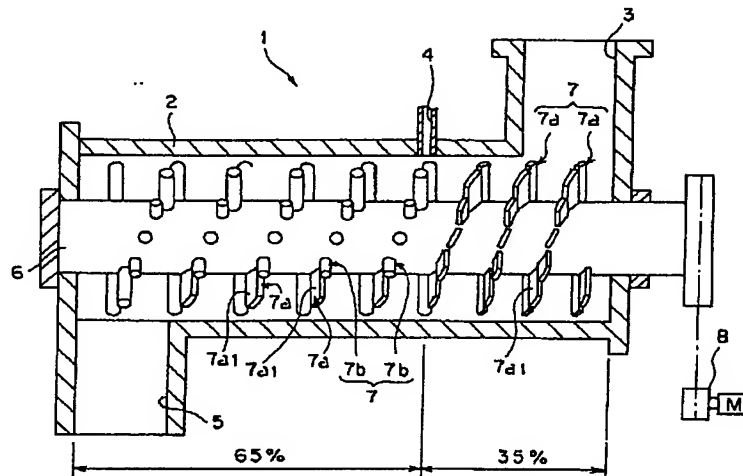
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の吸水性樹脂の造粒方法（b）に係る製造装置における連続押出式混合機の実施の一形態を示す断面図。

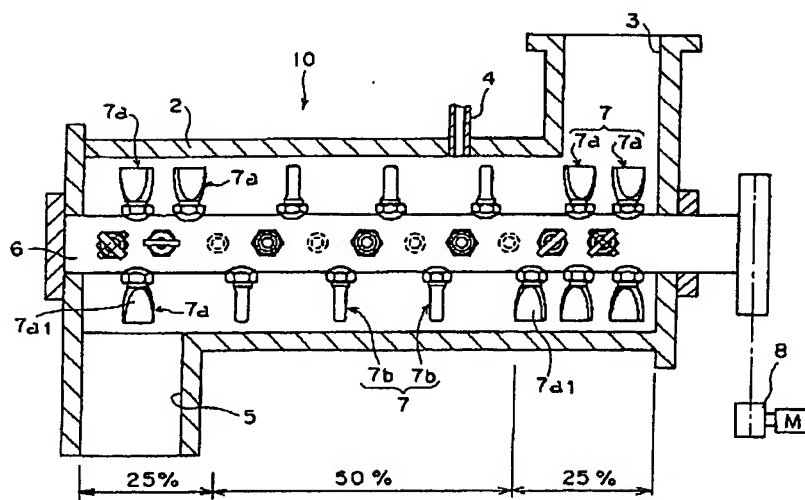
【図2】上記連続押出式混合機における他の実施の形態を示す断面図。

【図3】本発明において使用した加圧下の吸水倍率の測定装置を示す断面図。

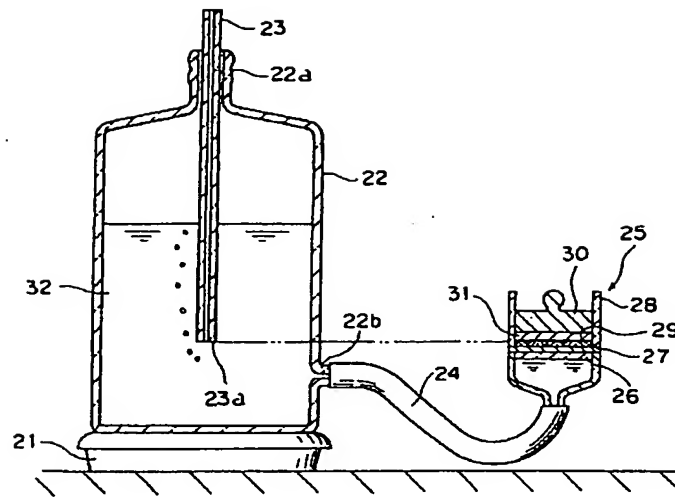
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 101/14

識別記号

FI  
C08L 101/14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**